

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 L 101/00**

C 08 K 3/32

C 08 K 5/16

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 28 00 891 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 28 00 891**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 00 891.5

⑬

Anmeldetag:

10. 1. 78

⑭

Offenlegungstag:

13. 7. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

12. 1. 77 Italien 19218 A-77

⑤

Bezeichnung:

Selbstverlöschende, polymere Massen

⑦

Anmelder:

Montedison S.p.A., Mailand (Italien)

⑧

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;  
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;  
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

⑨

Erfinder:

Bertelli, Guido; Roma, Pierpaolo; Locatelli, Renato; Ferrara (Italien)

**DE 28 00 891 A 1**

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.- Selbstverlöschende polymere Massen, umfassend pro 100 Teile eines thermoplastischen Polymeren per se oder mit inerten Füllern und/oder anderen Zusätzen:

- (1) 5-30 Teile eines Ammonium- oder Aminphosphates und
- (2) 3-20 Teile einer oder mehrerer, stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen, die sich beim Erhitzen in Anwesenheit der Komponente (1) unter Bildung einer kohlehaltigen, nicht-tropfenden Masse zersetzt, wobei die stickstoffhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe von
  - (a) Reaktionsprodukten aliphatischer oder aromatischer Diisocyanate oder Triisocyanate mit organischen Verbindungen, die im Molekül reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisen;
  - (b) einer Mischung aus Komponente (a) und/oder einem Reaktionsprodukt aus Aldehyd/Amin oder Aldehyd/Harnstoff mit einer stickstoffhaltigen Verbindung mit der Gruppe  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-$ , in welcher n für eine Zahl mit einem Wert von mindestens 1 steht; und
  - (c) einer Mischung aus einem Amin mit einer stickstoffhaltigen Verbindung mit der Gruppe  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-$ .

2.- Polymere Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumphosphat ein Polyphosphat der Formel  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  ist, in welcher n einen Wert über 50 hat.

3.- Polymere Massen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Verbindung ein Reaktionsprodukt aus Pentaerythrit/Toluylen-2,4-diisocyanat, aus Melamin/Toluylen-2,4-diisocyanat, aus Äthylenthioharnstoff/Toluylen-2,4-diisocyanat, aus Harnstoff/Toluylen-2,4-diisocyanat oder aus Äthylenthioharnstoff/Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat ist.

4.- Polymere Massen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Verbindung eine Mischung aus einem Polyamid und Melamin, aus einem Polyamid und einem Reaktionsprodukt aus Melamin/Formaldehyd, aus einem Polyamid und einem Reaktionsprodukt aus Melamin/Toluylen-2,4-diisocyanat, aus einem Polyamid und Laurylamin, aus einem Polyamid und Diäthanolamin, aus einem Polyamid und Hexamethylentetramin, aus einem Polyamid und Tributylamin oder aus einem Polyamid und einem Reaktionsprodukt aus Harnstoff/Formaldehyd ist.

5.- Polymere Massen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymere Polypropylen ist.

Der Patentanwalt:



## PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON: (089) 335024  
335025SIEGFRIEDSTRASSE 8  
8000 MÜNCHEN 40  
SK/SK  
Case FE.2358Montedison S.p.A.  
Foro Buonaparte 31  
Mailand / ItalienSelbstverlöschende, polymere Massen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf selbstverlöschende Massen auf der Basis von Olefinpolymeren oder -mischpolymeren, wie Polypropylen, Polyäthylen, Äthylen/Propylen-Mischpolymeren, und anderen Polymeren, wie Polystyrol, ABS-Harze, Polyäthylen-terephthalat, Polybutylenterephthalat, Polycarbonate und Polyamide.

Es sind viele verschiedene Verfahren bekannt, um Polymere unbrennbar zu machen; diese Verfahren beruhen allgemein auf der Verwendung von Metallverbindungen, insbesondere Antimonverbindungen, in Kombination mit thermisch instabilen halogenierten Verbindungen, wie z.B. chlorierte Paraffinwachse. Die Kombination aus Metallverbindung und halogener Verbindung liefert bezüglich der selbstverlöschenden Eigenschaften der Polymeren befriedigende Ergebnisse, zeigt jedoch ernsthafte Nachteile in Bezug auf Korrosionsprobleme bei den Anlagen, in welchen diese Materialien verarbeitet werden, und die Freisetzung von giftigem Rauch und Gasen im Fall eines Brandes. Weiterhin erreicht man

809828/0981

annehmbare Werte der selbstverlöschenden Eigenschaften nur bei Verwendung hoher Konzentrationen dieser Kombinationen von Materialien.

Erfindungsgemäß wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß man thermoplastischen Polymeren der oben genannten Art selbstverlöschende Eigenschaften verleihen kann, indem man ihnen besondere Zusätze zufügt, die nicht zu den oben beschriebenen Nachteilen führen.

Die erfindungsgemäßen Massen umfassen pro 100 Teilen thermoplastischem Polymeren per se oder mit inerten Füllern und/oder den üblicherweise in der Technik verwendeten Zusätzen:

- (1) 5-30 Gew.-Teile eines Ammonium- oder Aminphosphates und
- (2) 3-20 Teile einer oder mehrerer, stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen, die sich beim Erhitzen in Anwesenheit der Komponente (1) unter Bildung einer kohlehaltigen, nichttropfenden Masse zersetzt, wobei die stickstoffhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe von
  - (a) Reaktionsprodukten aliphatischer oder aromatischer Diisocyanate oder Triisocyanate mit organischen Verbindungen, die im Molekül reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisen;
  - (b) einer Mischung aus Komponente (a) und/oder einem Reaktionsprodukt aus Aldehyd/Amin oder Aldehyd/Harnstoff mit einer stickstoffhaltigen Verbindung mit der Gruppe  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-$ , in welcher n für eine Zahl mit einem Wert von mindestens 1 steht; und

(c) einer Mischung aus einem Amin mit einer stickstoffhaltigen Verbindung mit der Gruppe  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-$ .

Von den verschiedenen verwendbaren Phosphaten werden aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit die Ammoniumpolyphosphate der allgemeinen Formel  $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  bevorzugt, in welchen n für eine Zahl mit einem Wert von 2 oder mehr steht; das Molekulargewicht der Polyphosphate muß vorzugsweise ausreichend hoch sein, um eine geringe Löslichkeit in Wasser sicherzustellen.

Die Zusammensetzung der Polyphosphate der obigen allgemeinen Formel, in welchen n für eine ausreichend hohe Zahl steht, entspricht praktisch der Formel der Metaphosphate  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ .

Ein solches Polyphosphat ist z.B. unter dem Warenzeichen "Exolit 263" (von der Firma Benckiser Knapsack GmbH) im Handel und hat die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , in welcher n einen Wert über 50 hat; ein anderes Produkt ist unter dem Warenzeichen "Phos-Check P/30" bekannt (von der Firma Monsanto Chemical Co) und hat eine analoge Zusammensetzung.

Andere geeignete Phosphate werden von Aminen hergeleitet, wie Dimethylammonium- oder Diäthylammoniumphosphat, Äthylendiaminphosphat, Melamin-ortho- oder -pyrophosphat usw.

Organische Isocyanate, die zur Reaktion mit den Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff geeignet sind, sind z.B. Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, o-, m- und p-Phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Dianisidindiisocyanat und Tolidindiisocyanat.

Organische Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen im Molekül sind z.B. Äthylenharnstoff, Äthylenthioharnstoff, Hydantoin, Hexahydropyrimidin-2-on, Piperazin-3,6-dion, Barbitursäure, Harnsäure, Indigotin, Harnstoff, Äthylendiamin, Tetramethylendiamin, Phenyl<sup>en</sup>diamin, Toluyldiamin, Xylyldiamin, Melamin und mehrwertige Alkohole, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, 1,2,4-Butantriol usw.

Der vorzugsweise mit Amin oder mit Harnstoff umgesetzte Aldehyd ist Formaldehyd; geeignete Amine sind z.B. Melamin, Phenylendiamine, Cyclohexylendiamine, Toluylen-2,4-diamin, Tri-, Tetra- und Hexamethylendiamin, 1,2-Butylendiamin, Piperazin und Diäthylentriamin.

Organische Verbindungen mit der Gruppe  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-$  sind die Polyamide, wie Nylon 6 und Nylon 66.

Die Reaktionsprodukte aus den Polyisocyanaten und den Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen werden hergestellt, indem man die beiden Reaktionsteilnehmer in den Kolben eines Rotationsverdampfers einführt und die so erhaltene Suspension auf eine Temperatur zwischen  $100-180^\circ\text{C}$ . für eine Dauer zwischen 1-3 Stunden erhitzt, was von der gewählten Temperatur abhängt; bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$ . sind z.B. 2 Stunden Erhitzen ausreichend.

In der Praxis verläuft die Reaktion zwischen den beiden Verbindungen stöchiometrisch, indem jede funktionelle Gruppe eines Reaktionsteilnehmers mit einer funktionellen Gruppe des anderen

Reaktionsteilnehmers reagiert; daher hängt das molare Verhältnis zwischen den beiden Reaktionsteilnehmern von der Anzahl der funktionellen Gruppen ab, die in jedem Reaktionsteilnehmer anwesend sind. So wird z.B. ein Diisocyanat mit Pentaerythrit im molaren Verhältnis von 2:1 umgesetzt, während es mit Harnstoff im molaren Verhältnis von 1:1 umgesetzt wird.

Nach beendeter Reaktion erhält man ein festes Produkt, das mit Aceton und dann mit Wasser und abschließend nochmals mit Aceton gewaschen wird, um die nicht umgesetzten Verbindungen zu entfernen.

Die Reaktionsprodukte aus den Aldehyden mit den Aminen oder mit Harnstoff werden nach bekannten Verfahren hergestellt: eine wässrige, mit  $H_2SO_4$  auf pH 2 - 3 angesäuerte Lösung aus Amin oder Harnstoff wird bei 80-100°C. unter Rühren mit einer wässrigen Lösung des Formaldehyds einer Konzentration von 37 Gew.-% umgesetzt, die tropfenweise in einer Menge von 1-1,5 Mol pro funktioneller Gruppe in der Aminverbindung zugefügt wird. Zur Reaktion kann ein mit einem Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehener Glaskolben verwendet werden.

Das erhaltene Polykondensat fällt in Form eines fein zerteilten Pulvers aus, das abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird.

Die erfindungsgemäßen Massen erhält man nach bekannten Verfahren: das Polymere und die Antibrennzusätze werden z.B. in einem Banbury-Flügelmischer bei der Plastifizierungstemperatur des Polymeren zusammen gemischt.



Dann wird die so erhaltene Mischung in einer DOLCI-Strangpresse (Schraubendurchmesser 20 mm; Verhältnis von Länge/Durchmesser der Schraube 23; Schraubengeschwindigkeit 20 rpm) bei der zur Erzielung eines granularen Produktes zweckmäßigsten Temperatur, die von Polymer zu Polymer variiert, stranggepreßt.

Zur Bestimmung der selbstverlöschenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen polymeren Massen wird das folgende Verfahren angewendet: aus dem granularen Produkt werden 3 mm dicke Plättchen auf einer CARVER Presse hergestellt, die 7 Minuten bei einem Druck von  $40 \text{ kg/cm}^2$  und einer geeigneten Temperatur, die von Polymer zu Polymer variiert, arbeitet.

An den so hergestellten Plättchen wird das Maß an selbstverlöschenden Eigenschaften bestimmt, indem man (gemäß ASTM D-2863) den Sauerstoffindex mißt, der den Mindestprozentsatz an  $\text{O}_2$  in einer  $\text{O}_2/\text{N}_2$  Mischung ausgedrückt, welcher zum kontinuierlichen Brennen der Probe notwendig ist, oder indem man die UL-94 Regeln (der Underwriters Laboratories, USA) anwendet, die eine Auswertung des Maßes der selbst<sup>ver</sup>löschenden Eigenschaften der Kunststoffmaterialien zulassen.

Die UL-94 Regeln sehen unterschiedliche, mehr oder weniger scharfe Testbedingungen vor und erlauben die Klassifizierung der Probe bei unterschiedlichen Maßen an selbstverlöschenden Eigenschaften.

In den in Tabelle I, II und III aufgeführten Tests wurde der "vertikale Brenntest" angewendet, der die Einordnung des Materials <sup>in</sup> die abnehmenden Klassen 94 V-0, 94 V-1 und 94 V-2 zuläßt.

Jeder Test erfolgt an 5 Proben einer Dicke von 6,4, 3,2 und 6 mm.

Die durch einen geeigneten Träger in vertikaler Stellung gehaltene Probe wurde am unteren Ende durch eine Flamme angezündet, und es wurden 2 Versuche von jeweils 10 Sekunden Dauer zum Entzünden der Probe gemacht.

Die drei oben erwähnten Klassen der selbstverlöschenden Eigenschaften können kurz wie folgt definiert werden:

94 V-0: kein Teststück brennt mehr als 10 Sekunden nach jedem Anlegen der Flamme noch wirft es brennende Partikel ab. Weiterhin liegt die Gesamtbrennzeit nicht über 50 Sekunden für 10 Versuche an einem Satz von 5 Teststücken.

94 V-1: Brennzeit bis zu 30 Sekunden für das einzelne Teststück und bis zu 250 Sekunden für die 10 Versuche am Satz von 5 Teststücken. Auch hier wirft kein Teststück brennende Partikel ab.

94 V-2: zulässige Brennzeiten wie für 94 V-1, es werden jedoch brennende Partikel abgeworfen.

Die Tabellen I und II zeigen die Ergebnisse aus der Zugabe der erfindungsgemäßen Zusätze zu Polypropylen.

Tabelle III zeigt die unbefriedigenden Ergebnisse einiger Vergleichstests mit ähnlichen, jedoch nicht erfindungsgemäßen Zusätzen.

**Tabella I**  
**Selbstverlöschende Massen auf der Basis von Polypropylen und Komponenten vom Typ (a)**

Bestandteile	Gew.-Teile				
	Beispiel				
	1	2	3	4	5
Polypropylen	70	70	75	75	75
Ammoniumpolyphosphat	20	20	17	17	17
Pentaerythrit/Toluylen-2,4-diisocyanat	10				
Melamin/Toluylen-2,3-diisocyanat		10			
Äthylenthioharnstoff/Toluylen-2,4-diisocyanat			8		
Harnstoff/Toluylen-2,4-diisocyanat				8	
Äthylenthioharnstoff/Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat					8
Sauerstoffindex	28	29,5	27	25	26,5
UL-94 (3,2 mm)	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0

Tabelle II

Selbstverlöschende Massen auf der Basis von Polypropylen und  
Komponenten vom Typ (b) oder (c)

Bestandteile	Gew.-Teile						
	Beispiel						
	6	7	8	9	10	11	12
Polypropylen	70	70	70	70	70	70	70
Ammoniumpolyphosphat	15	15	15	15	15	15	15
Renyl 6*	10	10	10	10	10	10	10
Melamin	5						
Melamin/Formaldehyd		5					
Melamin/Toluylen-2,4-diisocyanat			5				
Laurylamin				5			
Diäthanolamin					5		
Hexamethylentetramin						5	
Tributylamin							5
Harnstoff/Formaldehyd							
Sauerstoffindex	29	29,5	29,5	27,5	27	28	26,5
UL-94 (3,2 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

\* = Polyamid 6 (Montedison) aus Caprolactam

- 10 - 12

Tabelle III

## Vergleichstests

Bestandteile	Gew.-Teile Test			
	A	B	C	D
Polypropylen	75	75	75	75
Ammoniumpolyphosphat	17	17	17	17
Melamin	8			
Melamin/Formaldehyd		8		
Harnstoff			8	
Harnstoff/Formaldehyd				8
Sauerstoff-index	21	23,5	20,5	22,5
UL-94 (3,2 mm)	← verbrennt →			